

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-241572

(P2002-241572A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00	4 F 0 7 1
B 2 9 C 47/06		B 2 9 C 47/06	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 P 2 0 7
	1 0 1		1 0 1 4 J 0 0 2
C 0 8 F 265/06		C 0 8 F 265/06	4 J 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-381792 (P2001-381792)	(71) 出願人	000000941 鐘茂化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成13年12月14日 (2001.12.14)	(71) 出願人	501483784 カネカ テキサス コーポレーション アメリカ合衆国、77507 テキサス州、パ サデナ、アンダーウッド ロード 6161
(31) 優先権主張番号	09/739,629	(72) 発明者	田島 和久 兵庫県神戸市垂水区鯉子台2丁目9-30- 1219
(32) 優先日	平成12年12月20日 (2000.12.20)	(74) 代理人	100065228 弁理士 朝日奈 宗太 (外3名)
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 キャップストック用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、耐候性、加工性に優れ、低光沢を有するサイジングパネル用キャップストックの製造に適したアクリル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 多層構造耐衝撃性改質剤30~100重量%とメタクリル酸メチル単独または共重合体0~70重量%からなり、MFI (メルトフローインデックス、ASTM D-1238 230℃ 3.8kg荷重) が0.35g/10分以下であるアクリル樹脂組成物。

(2)

特開2002-241572

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 多層構造を持った耐衝撃性改質剤100~30重量部および(b)メタクリル酸メチル50~100重量%および共重合性モノマー50~0重量%からなるメタクリル酸メチル系重合体0~70重量部((a)と(b)の合計100重量部)からなり、MFI(メルトフローインデックス、ASTM D-1238 230℃ 3.8kg荷重)が0.35g/10分以下であるマルチマニホールドダイを用いて製造されるキャップストック押し出し成形用樹脂組成物。

【請求項2】 多層構造を持った耐衝撃性改質剤(a)80~40重量部およびメタクリル酸メチル系重合体(b)20~60重量部((a)と(b)の合計100重量部)からなる請求項1記載のキャップストック押し出し成形用樹脂組成物。

【請求項3】 メタクリル酸メチル系重合体が、分子量50万以上のメタクリル酸メチル系重合体5~90重量%および分子量50万未満のメタクリル酸メチル系重合体95~10重量%からなる請求項1記載のキャップストック押し出し成形用樹脂組成物。

【請求項4】 多層構造を持つ耐衝撃性改質剤が、アクリル系架橋ゴム20~85重量部の存在下に(メタ)アクリル酸エステル50~100重量%および共重合性モノマー50~0重量%からなるモノマー混合物80~15重量部を重合してなる2層構造重合体である請求項1記載のキャップストック押し出し成形用樹脂組成物。

【請求項5】 多層構造を持つ耐衝撃性改質剤が、メタクリル酸メチル80~99.5重量%、共重合性モノマー20~0重量%および架橋性モノマー0.1~5重量%を重合してなる重合体10~40重量部の存在下にアルキルアクリレート50~99.5重量%、共重合性モノマー50~0重量%および架橋性モノマー0.1~5重量%からなるモノマー混合物30~60重量部を重合し、得られる2層重合体の存在下にさらに(メタ)アクリル酸エステル50~100重量%および共重合性モノマー50~0重量%からなるモノマー混合物10~60重量部を重合してなる3層構造重合体である請求項1記載のキャップストック押し出し成形用樹脂組成物。

【請求項6】 キャップストックがポリ塩化ビニル製サイジングパネルのキャップストックである請求項1記載のキャップストック押し出し成形用樹脂組成物。

【請求項7】 熱可塑性樹脂からなるサブストレートおよび該サブストレートの少なくとも1面に設けられた請求項1記載の樹脂組成物からなるキャップストック層とからなる成形品。

【請求項8】 請求項1記載の樹脂組成物をキャップストックとし塩化ビニル樹脂をサブストレートとし押し出し成形して得られるサイジングパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【発明の属する技術分野】本発明は、多層構造を持った耐衝撃性改質剤を主成分とするキャップストック用樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、マルチマニホールドダイを用いて製造される、耐衝撃性、耐候性、加工性に優れ、低光沢を有するキャップストック用アクリル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル樹脂は耐候性に優れていることは広く知られており、この特徴を活かして耐候性を必要とする材料のキャップストックとして用いられている。たとえばUS-4198520ではアクリル樹脂をABS、PVCといった耐候性の悪い材料の表面にキャップストックとして用いて耐候性を上げることが記載されている。さらにUS-5318737、WO-00/08098にはアクリル樹脂にゴム成分を添加することで耐候性、耐衝撃性に優れたキャップストックを目的としたアクリル樹脂組成物を得ることが記載されている。

【0003】しかし、これらの製品は市場で使用されているものの、アクリル樹脂特有の高光沢のために、低光沢を要求する分野では市場の要求に対して十分に応えているとは言えない。

【0004】光沢を低下させる方法としてはシリカ、タルクのような無機物の添加、SBS(スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体)、SB(スチレン-ブタジエンブロック共重合体)、SEBS(スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体)、SIS(スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体)といったスチレン系ブロック共重合体の添加、EPR(エチレンプロピレンゴム)、EPDM(エチレンプロピレンジエンゴム)といったオレフィンゴムの添加、NBR(ニトリルゴム)の添加などが知られている。しかし、これらの添加は光沢は低下するものの、耐衝撃性あるいは耐候性の低下を招くため好ましくない。

【0005】また、加工方法については、たとえばUS-5318737にはフィードブロックダイを用いた共押出について記載されているが、各層の粘度を合わせる必要があるためにアクリル樹脂組成物の熔融特性が制限されており、MFI(メルトフローインデックス)が0.4~0.75g/10分であることが必要と記載されている。WO-00/08098では加工方法は限定されていないが、良好な製品を得るためにはMFIが1.5g/10分以上と記載されている。しかし、MFIが0.4g/10分以上では得られる製品は高光沢であり、低光沢を要求される用途では使用できない。つまり、低光沢の製品を得るには粘性を上げる必要があるが、MFIが0.35g/10分以下のアクリル樹脂では一般に用いられるフィードブロックダイを用いた共押出では良好な製品は得られず、優れた加工性と低光沢を両立させることは困難である。

【0006】以上のように、耐衝撃性を維持したまま低

3

光沢で表面の美しい製品を安定的に生産することは極めて困難であり、市場の要求に十分応えうる耐衝撃性、耐候性、加工性と低光沢を兼ね備えたアクリル樹脂を主成分とするキャップストックが存在しないのが実情である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記問題点を解決し、従来のアクリル樹脂では成し得なかった優れた耐衝撃性、耐候性、加工性かつ低光沢を持つキャップストックを提供することにある。

【0008】さらに本発明の目的は、低光沢のキャップストックの製造に適した優れた加工性を有するアクリル樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、耐衝撃性改質剤として作用し得る極めて高粘性で高弾性である多層構造重合体、あるいはこれにさらにメチルメタクリレート共重合体を配合した、MFI（メルトフローインデックス）が0.35g/10分以下のアクリル樹脂組成物が、加工性に優れ、マルチマニホールドダイを用いる押出成形によって優れた耐衝撃性、耐候性および低光沢を持つキャップストックを提供し得ることを見出した。

【0010】しかし、本発明は、(1)(a)多層構造を持った耐衝撃性改質剤100～30重量部および(b)メタクリル酸メチル50～100重量%および共重合性モノマー50～0重量%からなるメタクリル酸メチル系重合体0～70重量部((a)と(b)の合計100重量部)からなり、MFI（メルトフローインデックス、ASTM D-1238 230℃ 3.8kg荷重）が0.35g/10分以下であるマルチマニホールドダイを用いて製造されるキャップストック押し出し成形用樹脂組成物、(2)多層構造を持った耐衝撃性改質剤(a)80～40重量部およびメタクリル酸メチル系重合体(b)20～60重量部((a)と(b)の合計100重量部)からなる前記(1)項記載のキャップストック押し出し成形用樹脂組成物、(3)メタクリル酸メチル系重合体が、分子量50万以上のメタクリル酸メチル系重合体5～90重量%および分子量50万未満のメタクリル酸メチル系重合体95～10重量%からなる前記(1)項記載のキャップストック押し出し成形用樹脂組成物、(4)多層構造を持つ耐衝撃性改質剤が、アクリル系架橋ゴム20～85重量部の存在下に(メタ)アクリル酸エステル50～100重量%および共重合性モノマー50～0重量%からなるモノマー混合物80～15重量部を重合してなる2層構造重合体である前記(1)項記載のキャップストック押し出し成形用樹脂組成物、(5)多層構造を持つ耐衝撃性改質剤が、メタクリル酸メチル80～99.9重量%、共重合性モノマー20～0重量%および架橋性モノマー0.1～5重量%を重合してなる重合体10～40重量部の存在下にア

(3)

特開2002-241572

4

ルキルアクリレート50～99.9重量%、共重合性モノマー50～0重量%および架橋性単量体0.1～5重量%からなるモノマー混合物30～60重量部を重合し、得られる2層重合体の存在下にさらに(メタ)アクリル酸エステル50～100重量%および共重合性モノマー50～0重量%からなるモノマー混合物10～60重量部を重合してなる3層構造重合体である前記(1)項記載のキャップストック押し出し成形用樹脂組成物、(6)キャップストックがポリ塩化ビニル製サイジングパネルのキャップストックである前記(1)項記載のキャップストック押し出し成形用樹脂組成物、(7)熱可塑性樹脂からなるサブストレートおよび該サブストレートの少なくとも1面に設けられた前記(1)項記載の樹脂組成物からなるキャップストック層とからなる成形品、および(8)前記(1)項記載の樹脂組成物をキャップストックとし塩化ビニル樹脂をサブストレートとし押し出し成形して得られるサイジングパネルを提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のアクリル樹脂組成物は、メタクリル酸メチル50～100%（重量%、以下同様）および共重合性モノマー50～0%からなるメタクリル酸メチル系重合体0～70部（重量部、以下同様）および多層構造を持った耐衝撃性改質剤100～30部（合計100部）からなり、0.35g/10分以下、好ましくは0.2g/10分以下のMFI（メルトフローインデックス、ASTM D-1238 230℃ 3.8kg荷重）を有し、マルチマニホールドダイを用いる押し出し成形によるキャップストックの製造に適している。

【0012】前記メタクリル酸メチル系重合体は、メタクリル酸メチル50～100%およびこれと共重合可能な他のモノマー0～50%を重合して得られる単体重合体または共重合体である。メタクリル酸メチルが50%未満ではキャップストック成形体の耐候性改良効果の点で不十分であり好ましくない。重合体中のメタクリル酸メチルの含有率は、耐候性および表面硬度の点から、好ましくは80～98%、さらに好ましくは75～95%である。メタクリル酸メチルと共重合可能な他のモノマーとしては、たとえば芳香族ビニル化合物、アクリル酸エステル、メタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステル、アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどのシアニ化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸やクロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、酢酸ビニル、エチレンやプロピレンなどのオレフィン、塩化ビニルや塩化ビリデンなどのハロゲン化ビニル化合物、N-アルキルマレイミドなどのマレイミド化合物およびその他のビニル化合物があげられる。

【0013】芳香族ビニル化合物としては、たとえばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p

(4)

特開2002-241572

5

ーメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、その他のスチレン誘導体などがあげられる。

【0014】アクリル酸エステルとしては、たとえばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 $n$ -オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が1~8のアクリル酸アルキルエステル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジルなどがあげられる。

【0015】メタクリル酸エステルとしては、たとえばメタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 $n$ -オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が2~8のメタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジルなどがあげられる。

【0016】これらの共重合性モノマーは単独または2種以上組み合わせ用いられる。

【0017】前記メタクリル酸メチル系重合体は乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合などによって製造することができる。これらの中で特に重合体に含まれる不純物を減らすという点で塊状重合が好ましい。

【0018】前記多層構造を持った耐衝撃性改質剤は、ゴム状重合体粒子の存在下にビニルモノマーを1段または2段以上で重合して得られる多層構造重合体である。

【0019】ゴム状重合体としてはアクリル系ゴム、ジエン系ゴム、シリコン系ゴムなどがあげられる。ジエン系ゴムとしては、たとえばポリブタジエンゴム、イソプレングム、SBR、NBRなどがあげられる。アクリル系ゴムとしては、たとえばアクリル酸ブチル系ゴム、アクリル酸 $n$ -オクチル系ゴム、アクリル酸2-エチルヘキシル系ゴムなどがあげられる。これらの中では、得られるキャップストックの耐候性を低下させないという点でアクリル系ゴムが好ましい。

【0020】これらのゴムは一般に架橋ゴムが用いられる。架橋構造を形成するのに用いる化合物としては、架橋性モノマーまたは架橋剤として知られているものがいずれも用いられるが、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート、モノアリルマレエート、ブタジエン、ジビニルベンゼンなどが好ましい。これらは単独または2種以上組み合わせ用いられる。

【0021】架橋ゴム粒子はさらにそのコアとして硬質重合体を内層に含んでもよい。ハードコアとゴム層の割合は、通常重量比(コア/ゴム層)で10:90~60:40である。

【0022】架橋アクリル系ゴムは、たとえば炭素数4~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート50~99.9%、好ましくは70~99%、その他の共重合性モノマー50~0%、好ましくは30~0%、および

6

架橋性モノマー0.1~5%からなるモノマー混合物を重合して得られる。前記アルキルアクリレートと共重合し得るモノマーとしては、炭素数1~3のアルキル基を有するアルキルアクリレート、スチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、その他のスチレン誘導体などの芳香族ビニル化合物、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの炭素数1~8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジルなどのその他のメタクリル酸エステル、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸やクロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、エチレンやプロピレンなどのオレフィン、塩化ビニルや塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル化合物、 $N$ -アルキルマレイミドなどのマレイミド化合物およびその他のビニル化合物が挙げられる。これらは単独または2種以上組み合わせ用いられる。

【0023】架橋アクリル系ゴムの内層としてハードコアを形成する場合は、前記モノマー混合物を、メタクリル酸メチル40~99.9%、好ましくは80~99.9%、その他の共重合性モノマー0~60%、好ましくは0~20%および架橋性モノマー0.1~5%からなるモノマー混合物の重合、好ましくは乳化重合、によって得られる硬質重合体の存在下に重合するのが好ましい。硬質重合体の製造に用いられるその他の共重合性モノマーとしては、メタクリル酸メチル以外の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、たとえば炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジルなどのその他の(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、その他のスチレン誘導体などの芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸やクロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、エチレンやプロピレンなどのオレフィン、塩化ビニルや塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル化合物、 $N$ -アルキルマレイミドなどのマレイミド化合物、およびその他のビニル化合物が挙げられる。これらは単独または2種以上組み合わせ用いられる。

【0024】一般に多層構造耐衝撃性改質剤は、架橋ゴム粒子20~90%、好ましくは30~90%の存在下にビニルモノマー80~10%、好ましくは70~10%を1段または2段以上で重合して得られる(ゴム粒子とビニルモノマーの合計100%)。得られる多層構造重合体中の架橋ゴム粒子の含有率は、20~90%、好ましくは30~90%、より好ましくは50%~85

(5)

特開2002-241572

7

8

%, さちにより好ましくは60%~80%である。これら範囲内が成形性および耐候性の点で好ましい。

【0025】ゴム状重合体粒子の存在下に重合を行なうビニルモノマーとしては、たとえばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸アルキルエステル、好ましくは炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどの炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジルなどのその他の(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、その他のスチレン誘導体、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアニ化ビニル化合物、塩化ビニルや塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ビニル化合物、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸やクロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、エチレンやプロピレンなどのオレフィン、N-アルキルマレイミドなどのマレイミド化合物などがあげられる。特に、(メタ)アクリル酸エステル50~100%およびその他の共重合性モノマー50~0%からなるモノマー混合物が、なかんずく炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル60~100%とアクリル酸アルキルエステルおよび(または)その他の共重合性モノマー40~0%からなるモノマー混合物が、ゴム状重合体粒子の存在下に重合されるビニルモノマーとして好適に使用される。

【0026】多層構造重合体の重合方法としては乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法などがあげられる。中でも、乳化重合法が重合体の構造制御が容易であるという点で好ましい。

【0027】多層構造耐衝撃性改質剤として、架橋アクリル系ゴム20~85部、好ましくは50~85部、より好ましくは80~80部の存在下に、(メタ)アクリル酸エステル50~100%、好ましくは60~95%およびその他の共重合性モノマー50~0%、好ましくは40~5%からなるグラフトモノマー混合物80~15部、好ましくは50~15部、より好ましくは40~20部を重合して得られる2層構造重合体(ゴムとモノマー混合物の合計100部)、およびハードコアを形成する前記硬質重合体10~40部の存在下に炭素数4~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート50~99.9%、その他の共重合性モノマー50~0%および架橋性モノマー0.1~5%からなるモノマー混合物30~60部を重合して得られる2層構造の架橋アクリル系ゴムの存在下に、(メタ)アクリル酸エステル50~100%、好ましくは60~95%およびその他の共重合性モノマー50~0%、好ましくは40~5%からな

るグラフトモノマー混合物10~60部を重合して得られる3層構造重合体(コア層、ゴム層およびグラフト層の合計100部)が好ましく用いられる。グラフトモノマー混合物中のその他の共重合性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合し得る前記のごときビニルモノマーが用いられる。

【0028】前記メタクリル酸メチル系重合体は、異なる分子量を有する2種以上の共重合体の組み合わせが好ましい。即ち、分子量が50万未満のメタクリル酸メチル系重合体10~95%、好ましくは30~80%、および分子量が50万以上のメタクリル酸メチル系重合体5~90%、好ましくは20~70%よりなる混合物が好適に用いられる。また、ここで言う分子量とはGPCを用いて、あらかじめ分子量のわかっているポリスチレンにより換算して求められた重量平均分子量を意味する。分子量が50万以上のメタクリル酸メチル系重合体による光沢低下機構は、一つは樹脂に対する粘性、弾性の付与であり、もう一つは分子量が50万未満のメタクリル酸メチル系重合体中に分散しきらずに数ミクロンの大きさで存在してキャップストック表面の荒れを生じさせることであると考えている。

【0029】本発明のキャップストック押し出し成形用樹脂組成物は、前記メタクリル酸メチル系重合体0~70部、好ましくは20~60部、前記多層構造耐衝撃性改質剤100~30部、好ましくは80~40部からなる。前記メタクリル酸メチル系重合体20~60部、前記多層構造耐衝撃性改質剤80~40部からなる組成物が耐衝撃性と加工性のバランスの点で好ましい。本発明の樹脂組成物はその流動性が特徴であり、そのASTM D-1238による、230℃、3.8kg荷重で測定したMFI(メルトフローインデックス)が0.35g/10分以下であることが重要である。さらにそのMFIが好ましくは0.01~0.30g/10分、より好ましくは0.03~0.20g/10分である。MFIが0.35g/10分以上であると低光沢のキャップストックは得られがたい。また、加工性の点から、MFIは0.01g/10分以上であることが好ましい。

【0030】本発明のアクリル樹脂組成物を調製する方法については特に限定はなく、メタクリル酸メチル系重合体と多層構造耐衝撃性改質剤を通常の方法で混合して得られる。架橋ゴム粒子の存在下にグラフトモノマー混合物を重合して多層構造重合体を製造する際に、メタクリル酸メチル系重合体に相当するフリーポリマーを形成するようにグラフト重合を行ないメタクリル酸メチル系重合体と多層構造耐衝撃性改質剤を一括で製造してもよい。

【0031】また、本発明の組成物は、必要に応じて抗酸化剤、光安定剤、滑剤、顔料、充填剤などの通常の添加剤を含有していてもよい。

【0032】本発明のアクリル樹脂組成物は、耐候性の

9

劣る種々の熱可塑性樹脂成形品のキャップストックとして有用である。キャップストックは、たとえば、公知の方法にしたがって、本発明の組成物を熱可塑性樹脂とともにマルチマニホールドダイを用いて共押出しすることによって、熱可塑性樹脂サブストレートの上に形成することができる。

【0033】マルチマニホールドダイとは、以下のような構造および成形法である。キャップストックとサブストレートが別々のダイに入りシート状に成形され、ダイの出口のわずかな手前でそれらが重ねられることにより積層シートが得られる。他によく用いられる加工法としてはフィードブロックダイがあるが、これはダイに入る前で各樹脂が重ねられ、共にダイ内に入りシート状に成形される。フィードブロックダイを用いると、サブストレートとキャップストックのレオロジー特性が異なる場合には、厚さが均一なシートを得ることができない。特に本発明のようにキャップストックの粘性が極めて高い場合には、マルチマニホールドダイを用いないと良好なサイジングパネルを得ることができない。

(6)

特開2002-241572

10

\*【0034】キャップストックのサブストレートとして用いられる樹脂は、塩化ビニル系樹脂、ABS樹脂などの各種熱可塑性樹脂が用いられるが、特に塩化ビニル系樹脂が加工性、耐候性の点で好ましい。

【0035】

【実施例】以下、実施例および比較例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0036】実施例1

10 3層構造耐衝撃性改質剤の製造

(a) 最内層の重合

下記組成の混合物をガラス製反応器に仕込み、窒素気流中で撹拌しながら80℃に昇温したのち、メタクリル酸メチル25部、メタクリル酸アリル0.1部、1-ブチルヒドロパーオキシド0.1部からなる最内層成分の混合液のうち、25%を一括して仕込み、45分間の重合を行なった。

【0037】

混合物:

イオン交換水

ほう酸

炭酸ナトリウム

N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウム

ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム

エチレンジアミン四酢酸ナトリウム

硫酸第一鉄7水塩

(部)

220

0.3

0.03

0.09

0.09

0.008

0.002

【0038】続いてこの混合液の残り75%を1時間にわたって連続追加した。追加終了後、同温度で2時間保持し重合を完結させた。また、このあいだに0.2部のN-ラウロイルサルコシン酸ナトリウムを追加した。得られた最内層架橋メタクリル系重合体ラテックス中の重合体粒子の平均粒子径は、1800Å(546nmの波長の光散乱を利用して求めた)であり、重合転化率(重合生成量/モノマー仕込量×100)は98%であった。

【0039】(b) ゴム状重合体の重合

前記(a)により得た架橋メタクリル系重合体ラテックスを窒素気流中で80℃に保ち、過硫酸カリウム0.1部を添加したのち、アクリル酸n-ブチル41部、スチレン9部、メタクリル酸アリル1部のモノマー混合液を5時間にわたって連続追加した。このあいだにオレイン酸カリウム0.1部を3回に分けて添加した。モノマー混合液の追加終了後、重合を完結させるためにさらに過硫酸カリウムを0.05部添加し2時間保持した。得られた重合体の平均粒子径は2300Åであり、重合転化率は99%であった。

【0040】(c) 最外層の重合

前記(b)により得られたゴム状重合体ラテックスを80℃に保ち、過硫酸カリウム0.02部を添加したの

ち、メタクリル酸メチル24部、アクリル酸n-ブチル1部、1-ドデシルメルカプタン0.1部の混合液を1時間にわたって連続追加した。モノマー混合液の追加終了後1時間保持し多層構造グラフト共重合体ラテックスを得た。ラテックス中の多層構造グラフト共重合体の平均粒子径は2530Åであり、重合転化率は99%であった。得られた多層構造グラフト共重合体ラテックスは公知の方法で塩析凝固、熱処理、乾燥を行ない白色粉末状の多層構造グラフト共重合体を得た。

【0041】樹脂組成物の製造

得られた耐衝撃性改質剤70部、メタクリル酸メチルを主成分とするメタクリル酸メチル共重合体樹脂(CYR O社製メタクリル樹脂 Acrylite M-30 分子量7万)30部の合計100部に対して酸化チタンを5部、紫外線吸収剤(チバスペシャルティークミカルズ社製 チヌビン-P)を1部を添加したものを2軸押出機を用いて混練しベレット化した。得られた樹脂組成物のMFIをASTM D-1238にしたがって230℃、3.8kg荷重で測定した。

【0042】サイジングシートの製造

サブストレートの製造にはポリ塩化ビニル(鐘淵化学工業社製S-1001)を100部、安定剤(WITCO社製 MARK-1900)1部、ステアリン酸カルシ

11

ウム1部、パラフィンワックス1部、酸化チタン1部、炭酸カルシウム10部、耐衝撃性改質剤（鐵道化学工業社製 FM-31）10部からなる組成物を用いた。サブストレートの押し出しはクラウスマッファイ社製押し出し機KMD-130を、キャップストックの押し出しはクラウスマッファイ社製押し出し機KMD-60を用い、デュアルマニホールドダイを用いて積層シートを得た。サブストレートの厚みを0.8mm、キャップストックの厚みを0.2mmに調整した。

【0043】得られたサンプルを用いてASTM D4 226-93に準拠し、23℃のガードナー衝撃強度（G.I.、単位：inch·lb/mil）を測定した。また、75°における光沢（gloss）を測定した。結果を表1に示す。

混合物：

イオン交換水

ステアリン酸カリウム

ホルムアルデヒドスルホキシド酸ナトリウム

エチレンジアミン四酢酸ナトリウム

硫酸第一鉄・7水塩

【0046】(b) 外層の製造

ガラス反応器に(a)で得られた架橋ゴム重合体ラテックス75部（固形分として）、ホルムアルデヒドスルホキシド酸ナトリウム0.05部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.01部、硫酸第一鉄・7水塩0.005部を仕込み、50℃にて窒素気流下で水性分散液を加熱攪拌した。ついでグラフト重合単量体成分として、メタクリル酸メチル20部およびメタクリル酸ブチル5部、重合開始剤としてクメンハイドロパーオキシド0.05部を1時間にわたって連続的に添加した。添加終了後クメンハイドロパーオキシド0.01部を添加し、さらに2時間攪拌を続けて重合を完結させた。重合転化率は99.8%であった。そのうち、得られたラテックスから実施例1の耐衝撃性改質剤の製造例に準じて粉末状重合体を得た。

【0047】樹脂組成物の製造

得られた耐衝撃性改質剤70部、分子量が50万未満のメタクリル酸メチルを主成分とするアクリル共重合体樹脂（Acrylite M-30）30部（合計100部）に対して酸化チタン5部、紫外線吸収剤（チメビン-P）1部を添加したものを2軸押し出し機を用いて混練ベレット化した。

【0048】サイジングシートの製造

実施例1と同様にして積層シートを得た。このサイジング積層シートの物性評価を表1に示す。

【0049】実施例3

分子量50万以上のメタクリル酸メチル共重合体の製造  
攪拌機付き反応器に水200部、ジオクチルコハク酸ソーダ1部および過硫酸カリウム0.2部を仕込み、窒素を流して反応器の空間部および水中の酸素を除去したの

(7)

特開2002-241572

12

\*【0044】実施例2

2層構造耐衝撃性改質剤の製造

(a) ゴム状重合体の製造

下記の組成物をガラス製反応器に仕込み、窒素気流中で攪拌しながら50℃に加熱し、アクリル酸n-ブチル100部、メタクリル酸アリル1部およびクメンハイドロパーオキシド0.1部からなる単量体混合物を、4時間かけて滴下した。また、単量体混合物の添加とともに、2部のステアリン酸カリウムを5%水溶液にしたものを4時間にわたり連続的に添加した。添加終了後、5時間攪拌を続け重合を完結させた。重合転化率は97%であり、得られた重合体の平均粒子径は700Åであった。

\*【0045】

(部)

250

0.5

0.2

0.01

0.005

ち、攪拌しつつ内容物を65℃に昇温した。これにメタクリル酸メチル80部、メタクリル酸n-ブチル15部、アクリル酸n-ブチル15部よりなるモノマー混合物を4時間かけて加えたのち、1時間の加熱攪拌を続け重合を完結させた。そのうち、アクリル酸n-ブチル5部およびメタクリル酸メチル5部からなるモノマー混合物を1時間かけて加えたのち、そのまま1.5時間内容物を65℃に保ち、ついで室温で放置して冷却した。重合転化率は99.2%であった。得られた共重合体の平均粒径は650Åであった。得られた共重合体ラテックスは公知の方法で凝固、熱処理、乾燥を行ない白色粉末状の共重合体を得た。この共重合体の分子量は120万であった。

【0050】実施例1で得られた耐衝撃性改質剤35部、実施例2で得られた耐衝撃性改質剤30部、分子量50万以上の前記メタクリル酸メチル共重合体10部、分子量7万のメタクリル酸メチル共重合体（Acrylite M-30）25部を用いた以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を調製し、これをキャップストックとして用いて実施例1と同様に押し出し成形を行ないサイジングシートを作成し、物性評価を行なった。評価結果を表1に示した。

【0051】実施例4

実施例1で得られた耐衝撃性改質剤30部、実施例2で得られた耐衝撃性改質剤30部、実施例3で得られた分子量50万以上のメタクリル酸メチル共重合体15部、分子量7万のメタクリル酸メチル共重合体（Acrylite M-30）25部を用いた以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を調製し、これをキャップストックとして用いて実施例1と同様に押し出し成形を行ないサ

(6)

特開2002-241572

13

14

イジングシートを作成し、物性評価を行なった。評価結果を表1に示した。

【0052】比較例1

分子量が50万以上のメタクリル酸メチル共重合体を用いず、実施例2で得られた耐衝撃性改質剤45部および分子重7万のメタクリル酸メチル共重合体(Acry\*

\*rite M-30)55部を用いた以外は実施例1と同様にしてサイジングシートを作成し、物性を評価した。樹脂組成物のMFIは1.9であった。評価結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

表 1

	実施例				比較例1
	1	2	3	4	
MFI (g/10分)	0.09	0.03	0.05	0.03	1.9
光沢	59	57	27	19	73
ガードナー衝撃強度 (inch-lb/mil)	1.3	2.0	1.8	1.6	0.7

【0054】

【発明の効果】本発明のアクリル樹脂組成物をキャップストックとして用いることにより、耐候性、耐衝撃性、※

※加工性に優れ、低光沢を持ったサイジングパネルを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターマード (参考)

C 08 J 5/00

CER

C 08 J 5/00

CER

C 08 L 33/10

C 08 L 33/10

// B 29 K 33:04

B 29 K 33:04

(72)発明者 西村 理一

アメリカ合衆国、77573 テキサス州、リ  
ーグシティ、メドウ ウッド コート  
330

(72)発明者 菅谷 剛彦

アメリカ合衆国、77062 テキサス州、ヒ  
ューストン、スペース センター プール  
パード 15900、ナンバー シー8 (番地  
なし)

Fターム(参考) 4F071 A433 AA77 AF23 AF32 AF45

AF46 AH03 BA01 BB06 BC01

BC02 BC03

4F100 AK15B AK25A BA02 BA07

EH20 G890 JA07A JK10A

4F207 AA15 AA21 AE07 AH25 KA01

KA17 KB26

4J002 BG06X BND5W BN1ZW QL00

4J026 AA45 AA67 A468 AA69 AB44

AC09 AC31 BA27 BB01 BB02

CA08 CA09